



AUSLEGESCHRIFT 1119510

F 19792 IV d/39c

ANMELDETAG: 14. MÄRZ 1956

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 14. DEZEMBER 1961

1

Es wurde gefunden, daß noch lösliche Polyester, die aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Carbonsäuren, oder deren Anhydriden, unter Mitverwendung von Zimtsäure, oder deren Derivaten, oder den entsprechenden Chalkonen erhalten worden sind, bei der Bestrahlung mit aktinischem Licht vernetzen und unlöslich werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester können als verknüpfende Bauelemente im untergeordneten Maße neben den Estergruppen noch Säureamid-, Äther- und Thioäthergruppen enthalten.

Es ist bereits bekanntgeworden, Zimtsäureester des Polyvinylalkohols als lichtempfindliche Stoffe zu verwenden, die unter Lichteinwirkung vernetzen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester an Stelle der bekannten Polyvinylalkoholester für die Herstellung unlöslicher und vernetzter hochmolekularer Stoffe unter Lichteinwirkung bringt den Vorteil einer großen Variationsbreite des lichtzuvernetzenden Materials auf Grund der vielseitigen Auswahl an geeigneten Polyesterkomponenten mit sich. Die Löslichkeit des lichtzuvernetzenden Polyesters, welche für die praktische Auswertung in der Reproduktionstechnik von ausschlaggebender Bedeutung ist, läßt sich entsprechend variieren. Andererseits kann man z. B. mit der Wahl solcher Polyester, die freie Carboxylgruppen haben, die Haftung auf Unterlagen erheblich verbessern, wobei zu berücksichtigen ist, daß die ganze Skala der verschiedenen Polyester auf technisch einfachste Weise durch Kondensation einfacher monomerer Bausteine gewissermaßen nach Maß hergestellt werden kann, ohne daß es nötig ist, von einer hochmolekularen Verbindung wie Polyvinylalkohol auszugehen, das niemals mit solcher Molekulareinheitlichkeit vorliegen wird, wie es für weitere damit vorzunehmende Umsetzungen wünschenswert wäre. Auch die Härte des Lackes läßt sich bei Verwendung eines Polyesters gemäß vorliegender Erfindung als lichtzuvernetzendes Ausgangsmaterial in einfacher Weise dadurch variieren, daß man mehr oder weniger stark verzweigte Polyester verwendet, die ohne weiteres durch geeigneten Zusatz von höherfunktionellen Alkoholen oder Säuren bei der Polyveresterung zugänglich sind.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyesters mit an aromatische Kerne gebundenen $-C=C-CO-$ Gruppierungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Veresterung von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Carbonsäuren, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Oxyssäuren. Geeignete mehrwertige Alkohole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diäthylenglykol, Thio-

Verfahren zur Herstellung

unlöslicher, vernetzter hochmolekularer Polyester

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen-BayerwerkDr. Otto Bayer, Leverkusen-Bayerwerk,
und Dr. Wolf-Dietrich Schellenberg, Leverkusen,
sind als Erfinder genannt worden

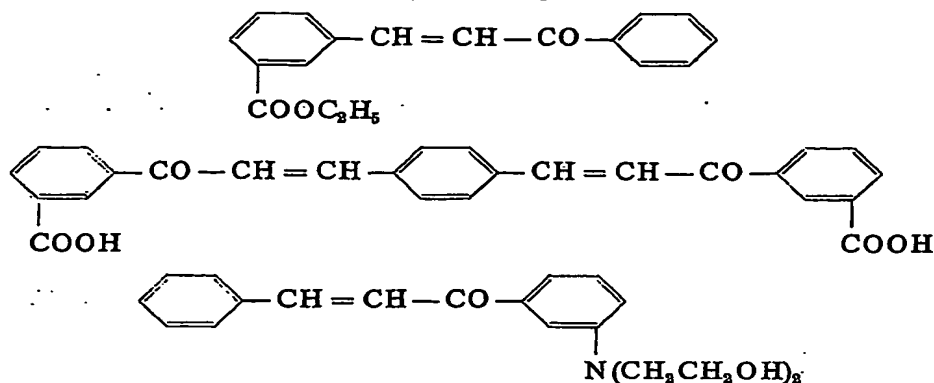
2

diglykol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Als Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride kommen z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Maleinsäure in Frage. Als Oxyssäure sei die Citronensäure genannt. Bei der Veresterung müssen an aromatische Kerne gebundene $-C=C-CO-$ Gruppierungen in den Polyester miteingebaut werden. Zu diesem Zweck werden entweder Zimtsäure, oder ihre Derivate, oder die entsprechenden Chalkone mitverwendet.

Geeignete Zimtsäurederivate sind neben der Zimtsäure selbst z. B. die Zimtsäureester und die Zimtsäureäthanolamide. Brauchbar sind ferner 3-Aminozimtsäure-dimethylamid und 3-Carboxyzimtsäure-diäthylamid, d. h. also solche Zimtsäurederivate, die weitere kondensationsfähige funktionelle Gruppen im Molekül enthalten. Vorteilhaft werden zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester indessen solche Zimtsäurederivate verwendet, die bi- bzw. polyfunktionell sind, wodurch besonders hohe Konzentrationen an fotoaktiven, an aromatische Kerne gebundenen $-C=C-CO-$ Gruppierungen in den Polyester eingebaut werden können.

Geeignete derartige Verbindungen sind z. B. 3- und 4-Carboxyzimtsäure oder deren Ester, die verschiedenen Aminozimtsäuren, 3,3'-Azozimtsäure, das Kondensationsprodukt aus Epichlorhydrin und 3-Oxyzimtsäureester, das Kondensationsprodukt aus Cyanurchlorid und 3 Mol 3-Aminozimtsäureester, 4,4'-Phenylendiäcylsäure und deren Bis-glykolester, 3-Dioxyäthylaminozimtsäureester sowie das Kondensationsprodukt aus 2,4-Dimethyl-zimtsäureester und Formaldehyd.

Geeignete Chalkone sind z. B. die Verbindungen der folgenden Formeln:



Für ein Verfahren zur Herstellung der verwendeten Ausgangsstoffe wird kein Schutz begehrt.

Wenn die Polyester erfindungsgemäß aktinischem Licht ausgesetzt werden, so verändern sie mehr oder weniger schnell ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Polymerisation bzw. Dimerisation der Doppelbindungen des Zimtsäurederivates. Je nach dem Aufbau des lichtempfindlichen, hochpolymeren Polyesters können die verschiedensten Lichtquellen herangezogen werden. Besonders wirksam ist Licht mit starken Anteilen an UV-Strahlen. Die Geschwindigkeit der durch Einstrahlung von Licht verursachten Vernetzung kann durch Zusatz von Sensibilisatoren noch gesteigert werden. Als solche können mit besonderem Vorteil Verbindungen aus der Klasse der Cyanine, der Triphenylmethan-Farbstoffe, der Benzanthronreihe, der Chinone oder Anthrachinone Verwendung finden. Durch diese Farbstoffe werden die Polyester besonders gegenüber sichtbarem Licht sensibilisiert. Der Grad der Vernetzung richtet sich nach der Stärke der Belichtung und nach der Menge an an aromatische Kerne gebundenen $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ Gruppierungen im Polyester. Er läßt sich daher bequem variieren.

Insbesondere können die Polyester mit an aromatische Kerne gebundenen $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ Gruppierungen in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, worauf aus der Lösung unter Verdampfen des Lösungsmittels Filme gegossen oder Fäden gezogen werden können. Infolge der durch die Lichteinwirkung ausgelösten Vernetzung werden die Polyester unlöslich, härter und unempfindlicher gegen Säuren und Alkali sowie gegen Lösungsmittel. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, durch Lichteinwirkung vernetzten Polyester können für Überzüge oder Folien Verwendung finden. Auch die Herstellung von Formkörpern ist möglich, deren Oberfläche durch nachfolgende Belichtung verbessert werden kann. Mit besonderem Vorteil läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in der Reproduktionstechnik verwenden, da durch die Lichteinwirkung die Polyesterschichten an den vom Licht getroffenen Stellen vernetzen, während die nicht vom Licht getroffenen Stellen unverändert bleiben. Bei der Nachbehandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel können dann die nicht belichteten Stellen herausgelöst werden, so daß bildmäßig abgestufte Schichten mit sehr scharfen Konturen erhalten werden.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 74 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid (0,5 Mol), 73 Gewichtsteilen Adipinsäure

(0,5 Mol), 148 Gewichtsteilen Zimtsäure (1 Mol) und 92 Gewichtsteilen Glycerin wird gründlich vermisch und in einem Ölbad langsam auf 200° C Innentemperatur erwärmt. Nach 18 Stunden bricht man die Veresterung ab. Der entstandene Polyester enthält 2,6% OH-Gruppen, die Säurezahl ist auf 46,3 gesunken und das mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 760. Aus seiner Lösung in Aceton lassen sich Filme ziehen, die bei Belichtung mit einer Kohlenbogenlampe in kurzer Zeit unlöslich werden und für Reproduktionszwecke brauchbar sind.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 37 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid (0,25 Mol), 36,5 Gewichtsteilen Adipinsäure (0,25 Mol), 148 Gewichtsteilen Zimtsäure (1 Mol) und 66 Gewichtsteilen Pentaerythrit (0,5 Mol) wird gründlich vermisch und in einem Ölbad langsam auf 200° C Innentemperatur erwärmt. Nach 18 Stunden bricht man die Veresterung ab. Der entstandene Polyester enthält 5,5% OH-Gruppen, die Säurezahl ist auf 12 gesunken, und das mittlere Molekulargewicht beträgt 1900. Aus seiner Lösung in Aceton lassen sich Filme ziehen, die bei Belichtung mit einer Kohlenbogenlampe in kurzer Zeit unlöslich werden und für Reproduktionszwecke besonders gut brauchbar sind.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 37 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid (0,25 Mol), 36,5 Gewichtsteilen Adipinsäure (0,25 Mol), 148 Gewichtsteilen Zimtsäure (1 Mol) und 69 Gewichtsteilen Glycerin (0,75 Mol) wird gründlich vermisch und in einem Ölbad langsam auf 200° C Innentemperatur erwärmt. Nach 18 Stunden bricht man die Veresterung ab. Der entstandene Polyester enthält 6,2% OH-Gruppen, die Säurezahl ist auf 31,3 gesunken, und das Molekulargewicht beträgt etwa 440. Aus seiner Lösung in Aceton lassen sich Filme ziehen, die bei Belichtung mit einer Kohlenbogenlampe in kurzer Zeit unlöslich werden und für Reproduktionszwecke brauchbar sind.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 39,6 Gewichtsteilen Pentaerythritdizimtsäureester, 7,4 Gewichtsteilen Phthalsäure und 7,3 Gewichtsteilen Adipinsäure wird gründlich vermisch und in einem Ölbad langsam auf 200° C Innentemperatur erwärmt. Nach 18 Stunden bricht man die Veresterung ab. Der entstandene Polyester enthält 3,1% OH-Gruppen, die Säurezahl beträgt 5,4 und das Molekulargewicht etwa 1800. Aus seiner

Lösung in Aceton lassen sich Filme ziehen, die bei Belichtung mit einer Kohlenbogenlampe in kurzer Zeit unlöslich werden und für Reproduktionszwecke sehr gut brauchbar sind.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 500 Gewichtsteilen Benzol, 220 Gewichtsteilen Zimtsäure-p-carbonsäuredimethylester, 146 Gewichtsteilen Glykoldiacetat und 4 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure wird 18 Stunden auf etwa 80° C erwärmt. Man erhält einen Polyester vom Molekulargewicht 2500, der bei Belichtung unlöslich wird und sich sehr gut für Reproduktionszwecke eignet.

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 265 Gewichtsteilen p-Methoxyzimtsäure-diäthanolamid, 73 Gewichtsteilen Adipinsäure, 74 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid und 4 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure wird 18 Stunden auf 100° C erwärmt. Man erhält einen Polyester, der in Aceton löslich ist und ein Molekulargewicht von etwa 2000 hat. Aus seiner Lösung in Cyclohexanon

lassen sich Filme herstellen, die unter der Einwirkung von aktinischem Licht (Kohlenbogenlampe) vernetzen und dadurch unlöslich werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung unlöslicher, vernetzter hochmolekularer Polyester durch Behandlung polymerer Stoffe, die an aromatische Kerne gebundene $-C=C-CO-$ Gruppierungen enthalten, mit aktinischem Licht, dadurch gekennzeichnet, daß man noch lösliche, an aromatische Kerne gebundene, $-C=C-CO-$ Gruppierungen enthaltende Polyester, die aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Carbonsäuren, oder deren Anhydriden, oder Oxysäuren, unter Mitverwendung von Zimtsäure, oder deren Derivaten, oder den entsprechenden Chalkonen hergestellt worden sind, mit aktinischem Licht bestrahlt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschriften Nr. 2 728 745, 2 725 372,
2 670 286;
französische Patentschrift Nr. 1 086 269.